

Docket No.: 60188-634

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of : Customer Number: 20277
Masayuki ENDO et al. : Confirmation Number:
Serial No.: : Group Art Unit:
Filed: August 20, 2003 : Examiner:
: :
For: PATTERN FORMATION METHOD

CLAIM OF PRIORITY AND
TRANSMITTAL OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT

Mail Stop
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

In accordance with the provisions of 35 U.S.C. 119, Applicants hereby claim the priority of:

Japanese Patent Application No. 2003-131159, filed May 9, 2003

cited in the Declaration of the present application. A Certified copy is submitted herewith.

Respectfully submitted,

MCDERMOTT, WILL & EMERY


Michael E. Fogarty
Registration No. 36,139

600 13th Street, N.W.
Washington, DC 20005-3096
(202) 756-8000 MEF:prg
Facsimile: (202) 756-8087
Date: August 20, 2003

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

60188-634
Endo et al.
August 20, 2003
McDermott, Will & Emery

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application: 2003年 5月 9日

出願番号

Application Number: 特願2003-131159

[ST.10/C]:

[JP2003-131159]

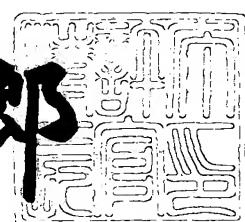
出願人

Applicant(s): 松下電器産業株式会社

2003年 6月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3042691

【書類名】 特許願

【整理番号】 2926450004

【提出日】 平成15年 5月 9日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 21/30

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 遠藤 政孝

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 笹子 勝

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077931

【弁理士】

【氏名又は名称】 前田 弘

【選任した代理人】

【識別番号】 100094134

【弁理士】

【氏名又は名称】 小山 廣毅

【選任した代理人】

【識別番号】 100110939

【弁理士】

【氏名又は名称】 竹内 宏

【選任した代理人】

【識別番号】 100110940

【弁理士】

【氏名又は名称】 嶋田 高久

【選任した代理人】

【識別番号】 100113262

【弁理士】

【氏名又は名称】 竹内 祐二

【選任した代理人】

【識別番号】 100115059

【弁理士】

【氏名又は名称】 今江 克実

【選任した代理人】

【識別番号】 100115691

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤田 篤史

【選任した代理人】

【識別番号】 100117581

【弁理士】

【氏名又は名称】 二宮 克也

【選任した代理人】

【識別番号】 100117710

【弁理士】

【氏名又は名称】 原田 智雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100121500

【弁理士】

【氏名又は名称】 後藤 高志

【選任した代理人】

【識別番号】 100121728

【弁理士】

【氏名又は名称】 井関 勝守

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014409

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0217869

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 パターン形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 化学增幅型レジストよりなるレジスト膜を形成する工程と、前記レジスト膜の上に、光が照射されると酸を発生する酸発生剤を含む溶液を供給した状態で、前記レジスト膜に対して露光光を選択的に照射してパターン露光を行なう工程と、

パターン露光が行なわれた前記レジスト膜に対して現像を行なってレジストパターンを形成する工程とを備えていることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項2】 化学增幅型レジストよりなるレジスト膜を形成する工程と、前記レジスト膜の上に、酸を含む溶液を供給した状態で、前記レジスト膜に対して露光光を選択的に照射してパターン露光を行なう工程と、

パターン露光が行なわれた前記レジスト膜に対して現像を行なってレジストパターンを形成する工程とを備えていることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項3】 化学增幅型レジストよりなるレジスト膜を形成する工程と、前記レジスト膜の上に、光が照射されると酸を発生する酸発生剤を含む水溶性膜を形成する工程と、

前記レジスト膜の上に非水溶液を供給した状態で、前記レジスト膜に対して露光光を選択的に照射してパターン露光を行なう工程と、

パターン露光が行なわれた前記レジスト膜に対して現像を行なってレジストパターンを形成する工程とを備えていることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項4】 化学增幅型レジストよりなるレジスト膜を形成する工程と、前記レジスト膜の上に、酸を含む水溶性膜を形成する工程と、

前記レジスト膜の上に非水溶液を供給した状態で、前記レジスト膜に対して露光光を選択的に照射してパターン露光を行なう工程と、

パターン露光が行なわれた前記レジスト膜に対して現像を行なってレジストパターンを形成する工程とを備えていることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項5】 化学增幅型レジストよりなるレジスト膜を形成する工程と、前記レジスト膜の上に、酸性ポリマーを含む水溶性膜を形成する工程と、

前記レジスト膜の上に非水溶液を供給した状態で、前記レジスト膜に対して露光光を選択的に照射してパターン露光を行なう工程と、

パターン露光が行なわれた前記レジスト膜に対して現像を行なってレジストパターンを形成する工程とを備えていることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項6】 前記溶液は水であることを特徴とする請求項1又は2に記載のパターン形成方法。

【請求項7】 前記溶液はパーフルオロポリエーテルであることを特徴とする請求項1又は2に記載のパターン形成方法。

【請求項8】 前記非水溶液はパーフルオロポリエーテルであることを特徴とする請求項3、4又は5に記載のパターン形成方法。

【請求項9】 前記酸発生剤はオニウム塩であることを特徴とする請求項1又は3に記載のパターン形成方法。

【請求項10】 前記酸は酢酸であることを特徴とする特許請求項2又は4に記載のパターン形成方法。

【請求項11】 前記水溶性膜はポリビニールアルコール膜又はポリビニールピロリドン膜であることを特徴とする請求項3又は4に記載のパターン形成方法。

【請求項12】 前記酸性ポリマーはポリアクリル酸又はポリスチレンスルフロン酸であることを特徴とする請求項5に記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】

本発明は半導体装置の製造プロセス等において用いられるパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

半導体集積回路の大集積化及び半導体素子のダウンサイジングに伴って、リソグラフィ技術の開発の加速が望まれている。現在のところ、露光光としては、水銀ランプ、KrFエキシマレーザ又はArFエキシマレーザ等を用いる光リソグ

ラフィによりパターン形成が行われていると共に、より短波長である F_2 レーザの使用も検討されているが、露光装置及びレジスト材料における課題が未だ多く残されているため、より短波長の露光光を用いる光リソグラフィの実用化の時期は未だ先になっている。

【0003】

このような状況から、最近従来の露光光を用いてパターンの一層の微細化を進めるべく、浸漬リソグラフィ (immersion lithography) (非特許文献1を参照) が提案されている。

【0004】

この浸漬リソグラフィによれば、露光装置内における集光レンズとウェハー上のレジスト膜との間の領域が屈折率が n である液体で満たされたため、露光装置のNA (開口数) の値が $n \cdot NA$ となるので、レジスト膜の解像性が向上する。

【0005】

以下、浸漬リソグラフィを用いるパターン形成方法の第1の従来例について図8 (a) ~ (d) を参照しながら説明する。

【0006】

まず、以下の組成を有するポジ型の化学增幅型レジスト材料を準備する。

【0007】

ポリ((ノルボルネン-5-メチレンt-ブチルカルボキシレート)-(無水マレイン酸)) (但し、ノルボルネン-5-メチレンt-ブチルカルボキシレート:無水マレイン酸=50mol%:50mol%) (ベースポリマー) 2 g
 トリフルオロスルフォニウムトリフラート (酸発生剤) 0.06 g
 プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (溶媒) 20 g

【0008】

次に、図8 (a) に示すように、基板1の上に上記の化学增幅型レジスト材料を塗布して、0.35 μm の厚さを持つレジスト膜2を形成する。

【0009】

次に、図8 (b) に示すように、レジスト膜2の上に水3Aを供給しながら、NAが0.65であるArFエキシマレーザよりなる露光光4をマスク5を介して

レジスト膜2に照射してパターン露光を行なう。尚、図8(b)においては、マスク5を通過した露光光4をレジスト膜2の表面に集光する集光レンズの図示は省略しているが、集光レンズとレジスト膜2との間の領域は水3Åで満たされている。このようにすると、レジスト膜2の露光部2aにおいては酸発生剤から酸が発生するので、アルカリ性現像液に対して可溶性に変化する一方、レジスト膜2の未露光部2bにおいては酸発生剤から酸が発生しないので、アルカリ性現像液に対して難溶性のままである。

【0010】

次に、図8(c)に示すように、パターン露光が行なわれたレジスト膜2に対して、ホットプレートにより110℃の温度下で60秒間加熱した後、2.38wt%のテトラメチルアンモニウムハイドロキサイド現像液(アルカリ性現像液)により現像を行なうと、図8(d)に示すように、レジスト膜2の未露光部2aよりなるレジストパターン6Åが得られる。

【0011】

以下、浸漬リソグラフィを用いるパターン形成方法の第2の従来例について図9(a)～(d)を参照しながら説明する。

【0012】

まず、以下の組成を有するポジ型の化学增幅型レジスト材料を準備する。

【0013】

ポリ((ノルボルネン-5-メチレンターシャルブチルカルボキシレート)-(無水マレイン酸)) (ノルボルネン-5-メチレンターシャルブチルカルボキシレート:無水マレイン酸=50mol%:50mol%) (ベースポリマー) 2 g
 トリフルオロスルフォニウムトリフラーート(酸発生剤) 0.06 g
 プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(溶媒) 20 g

【0014】

次に、図9(a)に示すように、基板1の上に上記の化学增幅型レジスト材料を塗布して、0.20μmの厚さを持つレジスト膜2を形成する。

【0015】

次に、図9(b)に示すように、レジスト膜2の上にパーフルオロポリエーテル

3 B を供給しながら、NA が 0.60 である F_2 レーザよりなる露光光 4 をマスク 5 を介してレジスト膜 2 に照射してパターン露光を行なう。尚、図 9 (b)においては、マスク 5 を通過した露光光 4 をレジスト膜 2 の表面に集光する集光レンズの図示は省略しているが、集光レンズとレジスト膜 2 との間の領域はパーフルオロポリエーテル 3 B で満たされている。このようにすると、レジスト膜 2 の露光部 2 a においては酸発生剤から酸が発生するので、アルカリ性現像液に対して可溶性に変化する一方、レジスト膜 2 の未露光部 2 b においては酸発生剤から酸が発生しないので、アルカリ性現像液に対して難溶性のままである。

【0016】

次に、図 9 (c) に示すように、パターン露光が行なわれたレジスト膜 2 に対して、ホットプレートにより 100°C の温度下で 60 秒間加熱した後、2.38 wt % のテトラメチルアンモニウムハイドロキサイド現像液（アルカリ性現像液）により現像を行なうと、図 9 (d) に示すように、レジスト膜 2 の未露光部 2 a よりなるレジストパターン 6 B が得られる。

【0017】

【非特許文献 1】

M.Switkes and M.Rothschild, "Immersion lithography at 157 nm", J.Vac. Sci. Technol., B19, 2353 (2001)

【0018】

【発明が解決しようとする課題】

ところが、図 8 (d) 又は図 9 (d) に示すように、第 1 又は第 2 の従来例により得られるレジストパターン 6 A、6 B は、ひさし状 (T-top 形状) の突出部を有する不良形状であった。

【0019】

尚、第 1 及び第 2 の従来例は、ポジ型の化学增幅型レジスト材料を用いたため、レジストパターン 6 A、6 B の断面形状はひさし状になったが、ネガ型の化学增幅型レジスト材料を用いると、レジストパターンの断面は肩だれ状になった。

【0020】

このような不良形状のレジストパターンを用いて被処理膜に対してエッチング

を行なうと、得られるパターンの形状も不良になってしまふので、半導体装置の製造プロセスにおける生産性及び歩留まりが低下してしまうという問題が発生する。

【0021】

前記に鑑み、本発明は、浸漬リソグラフィにより得られるレジストパターンの断面形状を良好にすることを目的とする。

【0022】

【課題を解決するための手段】

前記の目的を達成するため、本発明に係る第1のパターン形成方法は、化学増幅型レジストよりなるレジスト膜を形成する工程と、レジスト膜の上に、光が照射されると酸を発生する酸発生剤を含む溶液を供給した状態で、レジスト膜に対して露光光を選択的に照射してパターン露光を行なう工程と、パターン露光が行なわれたレジスト膜に対して現像を行なってレジストパターンを形成する工程とを備えている。

【0023】

第1のパターン形成方法によると、レジスト膜の上に酸発生剤を供給した状態でパターン露光を行なうため、レジスト膜の露光部において酸発生剤から発生した酸が溶液中に流れ出たり又は溶液の影響で失活したりして減少しても、減少分を溶液中の酸発生剤から発生する酸が補う。このため、レジスト膜の露光部において酸の失活が起こらなくなるので、レジストパターンの断面形状は良好になる。ところで、レジスト膜の未露光部に対しても溶液中の酸発生剤から発生する酸が供給されるが、溶液中に含まれる酸発生剤から発生する酸の量を、レジスト膜の未露光部において現像液に対する溶解性が変化するために必要な酸の量のしきい値未満に設定しておけば、特に問題は起こらない。

【0024】

本発明に係る第2のパターン形成方法は、化学増幅型レジストよりなるレジスト膜を形成する工程と、レジスト膜の上に、酸を含む溶液を供給した状態で、レジスト膜に対して露光光を選択的に照射してパターン露光を行なう工程と、パターン露光が行なわれたレジスト膜に対して現像を行なってレジストパターンを形

成する工程とを備えている。

【0025】

第2のパターン形成方法によると、レジスト膜の上に酸を供給した状態でパターン露光を行なうため、レジスト膜の露光部において酸発生剤から発生した酸が溶液中に流れ出たり又は溶液の影響で失活したりして減少しても、減少分を溶液中の酸が補う。このため、レジスト膜の露光部において酸の失活が起こらなくなるので、レジストパターンの断面形状は良好になる。ところで、レジスト膜の未露光部に対しても溶液中の酸が供給されるが、溶液中に含まれる酸の量を、レジスト膜の未露光部において現像液に対する溶解性が変化するために必要な酸の量のしきい値未満に設定しておけば、特に問題は起こらない。

【0026】

本発明に係る第3のパターン形成方法は、化学增幅型レジストよりなるレジスト膜を形成する工程と、レジスト膜の上に、光が照射されると酸を発生する酸発生剤を含む水溶性膜を形成する工程と、レジスト膜の上に非水溶液を供給した状態で、レジスト膜に対して露光光を選択的に照射してパターン露光を行なう工程と、パターン露光が行なわれたレジスト膜に対して現像を行なってレジストパターンを形成する工程とを備えている。

【0027】

第3のパターン形成方法によると、レジスト膜の上に酸発生剤を含む水溶性膜が形成されているため、レジスト膜の露光部において酸発生剤から発生した酸が非水溶液中に流れ出たり又は溶液の影響で失活したりして減少しても、減少分を水溶性膜中の酸発生剤から発生する酸が補う。このため、レジスト膜の露光部において酸の失活が起こらなくなるので、レジストパターンの断面形状は良好になる。ところで、第3のパターン形成方法においては、実質的にレジスト膜の露光部に対してのみ水溶性膜中の酸発生剤から発生する酸が供給されるため、レジスト膜の未露光部に余分な酸が供給される問題は殆ど起こらない。また、第3のパターン形成方法においてはレジスト膜の上に水溶性膜が形成されているが、浸漬リソグラフィを非水溶液を用いて行なうため、水溶性膜が溶解することはない。

【0028】

本発明に係る第4のパターン形成方法は、化学增幅型レジストよりなるレジスト膜を形成する工程と、レジスト膜の上に、酸を含む水溶性膜を形成する工程と、レジスト膜の上に非水溶液を供給した状態で、レジスト膜に対して露光光を選択的に照射してパターン露光を行なう工程と、パターン露光が行なわれたレジスト膜に対して現像を行なってレジストパターンを形成する工程とを備えている。

【0029】

第4のパターン形成方法によると、レジスト膜の上に酸を含む水溶性膜が形成されているため、レジスト膜の露光部において酸発生剤から発生した酸が非水溶液中に流れ出たり又は溶液の影響で失活したりして減少しても、減少分を水溶性膜中の酸が補う。このため、レジスト膜の露光部において酸の失活が起こらなくなるので、レジストパターンの断面形状は良好になる。ところで、レジスト膜の未露光部に対しても水溶性膜中の酸が供給されるが、水溶性膜中に含まれる酸の量を、レジスト膜の未露光部において現像液に対する溶解性が変化するために必要な酸の量のしきい値未満に設定しておけば、特に問題は起こらない。また、第4のパターン形成方法においてはレジスト膜の上に水溶性膜が形成されているが、浸漬リソグラフィを非水溶液を用いて行なうため、水溶性膜が溶解することはない。

【0030】

本発明に係る第5のパターン形成方法は、化学增幅型レジストよりなるレジスト膜を形成する工程と、レジスト膜の上に、酸性ポリマーを含む水溶性膜を形成する工程と、レジスト膜の上に非水溶液を供給した状態で、レジスト膜に対して露光光を選択的に照射してパターン露光を行なう工程と、パターン露光が行なわれたレジスト膜に対して現像を行なってレジストパターンを形成する工程とを備えている。

【0031】

第5のパターン形成方法によると、レジスト膜の上に酸性ポリマーを含む水溶性膜が形成されているため、レジスト膜の露光部において酸発生剤から発生した酸が非水溶液中に流れ出たり又は溶液の影響で失活したりして減少しても、減少分を水溶性膜中の酸性ポリマーから発生する酸が補う。このため、レジスト膜の

露光部において酸の失活が起こらなくなるので、レジストパターンの断面形状は良好になる。ところで、レジスト膜の未露光部に対しても水溶性膜中の酸性ポリマーが供給されるが、水溶性膜中に含まれる酸性ポリマーの量を、レジスト膜の未露光部において現像液に対する溶解性が変化するために必要な酸の量のしきい値未満に設定しておけば、特に問題は起こらない。また、第5のパターン形成方法においてはレジスト膜の上に水溶性膜が形成されているが、浸漬リソグラフィを非水溶液を用いて行なうため、水溶性膜が溶解することはない。

【0032】

第1又は第2のパターン形成方法において、レジスト膜の上に供給される溶液としては水を用いることが好ましい。

【0033】

このように、溶液として屈折率の高い水を用いると、n・NAを確実に大きくすることができる。

【0034】

第1又は第2のパターン形成方法において、レジスト膜の上に供給される溶液としてはパーフルオロポリエーテルを用いることが好ましい。

【0035】

このように、溶液としてパーフルオロポリエーテルを用いると、レジストパターンの上に水溶性膜が形成されている場合であっても、水溶性膜が溶液により溶解されてしまう事態を防止できる。

【0036】

第3、第4又は第5のパターン形成方法において、レジスト膜の上に供給される非水溶液としては、パーフルオロポリエーテルを用いることができる。

【0037】

第1又は第3のパターン形成方法において、酸発生剤としてはオニウム塩を用いることができる。

【0038】

第2又は第4のパターン形成方法において、酸としては酢酸を用いることができる。

【0039】

第3又は第4のパターン形成方法において、水溶性膜としてはポリビニールアルコール膜又はポリビニルピロリドン膜を用いることができる。

【0040】

第5のパターン形成方法において、酸性ポリマーとしてはポリアクリル酸又はポリスチレンスルфон酸を用いることができる。

【0041】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の各実施形態に係るパターン形成方法について説明するが、その前提として、各実施形態に用いられる露光装置について図1を参照しながら説明する。

【0042】

図1に示すように、半導体基板10の上に形成されたレジスト膜11の上方には露光装置の集光レンズ12が配置され、集光レンズ12とレジスト膜11との間には、溶液(屈折率:n)13を貯留する溶液貯留部14が設けられている。溶液貯留部14には、溶液13が流入する流入口14aと溶液13が流出する流出口14bとが設けられており、流入口14aから溶液貯留部14に流入した溶液13は溶液貯留部14に一時的に貯留された後、流出口14bから外部に流出する。従って、露光光15は所望のパターンが描画されたマスク16を通過した後、集光レンズ12により集光され、その後、溶液13の内部を通過してレジスト膜11の表面に到達する。このため、溶液13中を通過してレジスト膜11の表面に到達する露光光の開口数:NAの値は、溶液13が貯留されていない場合に比べてn倍になる。

【0043】

(第1の実施形態)

以下、本発明の第1の実施形態に係るパターン形成方法について、図2(a)～(d)を参照しながら説明する。

【0044】

まず、以下の組成を有するポジ型の化学增幅型レジスト材料を準備する。

【0045】

ポリ((ノルボルネン-5-メチレンターシャルブチルカルボキシレート)-(無水マレイン酸)) (但し、ノルボルネン-5-メチレンターシャルブチルカルボキシレート:無水マレイン酸=50mol%:50mol%) (ベースポリマー) 2 g
 トリフルオロスルフォニウムトリフラート (酸発生剤) 0.06 g
 プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (溶媒) 20 g

【0046】

次に、図2(a)に示すように、基板101の上に上記の化学増幅型レジスト材料を塗布して、0.35 μmの厚さを持つレジスト膜102を形成する。

【0047】

次に、図2(b)に示すように、酸発生剤であるトリフェニルスルフォニウムノナフラート (オニウム塩) を3wt%含み且つ循環しながら溶液貯留部14(図1を参照)に一時的に貯留されている水 (屈折率n:1.44) 103をレジスト膜102の上に供給した状態で、NAが0.65であるArFエキシマレーザよりなる露光光104を図示しないマスクを介してレジスト膜102に照射してパターン露光を行なう。このようにすると、レジスト膜102の露光部102aにおいては酸発生剤から酸が発生するので、アルカリ性現像液に対して可溶性に変化する一方、レジスト膜102の未露光部102bにおいては酸発生剤から酸が発生しないので、アルカリ性現像液に対して難溶性のままである。

【0048】

次に、図2(c)に示すように、パターン露光が行なわれたレジスト膜102に対して、ホットプレートにより110°Cの温度下で60秒間加熱した後、2.38wt%のテトラメチルアンモニウムハイドロキサイド現像液 (アルカリ性現像液) により現像を行なうと、図2(d)に示すように、レジスト膜102の未露光部102bよりなり0.09 μmのライン幅を有し且つ良好な断面形状を持つレジストパターン105が得られる。

【0049】

第1の実施形態によると、レジスト膜102の上に酸発生剤を含む水103を供給した状態でパターン露光を行なうため、レジスト膜102の露光部102a

において酸発生剤から発生した酸が水103中に流れ出て減少しても、減少分を水103に含まれる酸発生剤から発生する酸が補う。このため、レジスト膜102の露光部102aにおいて酸の失活が起こらなくなるので、レジストパターン105の断面形状は良好になる。

【0050】

ところで、レジスト膜102の未露光部102bに対しても水103に含まれる酸発生剤から発生する酸が供給されるが、水103に含まれる酸発生剤の量は僅かであるため、レジスト膜102の未露光部102bはアルカリ性現像液に対して難溶性のままである。

【0051】

尚、第1の実施形態においては、水103に酸発生剤を含ませたが、これに代えて、水103に酸としての酢酸を3wt%程度含ませてもよい。この場合、レジスト膜102の未露光部102bに対しても水103に含まれる酢酸が供給されるが、水103に含まれる酢酸の量は僅かであるため、レジスト膜102の未露光部102bはアルカリ性現像液に対して難溶性のままである。

【0052】

また、水103に含まれる酸としては、酢酸に代えて、アクリル酸又はギ酸等を用いることができる。

【0053】

(第2の実施形態)

以下、本発明の第2の実施形態に係るパターン形成方法について、図3(a)～(d)を参照しながら説明する。

【0054】

まず、以下の組成を有するネガ型の化学增幅型レジスト材料を準備する。

【0055】

ポリ((ノルボルネン-5-メチレンカルボン酸)-(無水マレイン酸)) (ノルボルネン-5-メチレンカルボン酸:無水マレイン酸=50mol%:50mol%) (ベースポリマー) 2 g
 1,3,5-N-(トリヒドロキシメチル)メラミン (架橋剤) 0.7 g

トリフルオロスルフォニウムトリフラート（酸発生剤）……………0.06 g

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（溶媒）……………20 g

【0056】

次に、図3(a)に示すように、基板201の上に上記の化学増幅型レジスト材料を塗布して、0.35 μmの厚さを持つレジスト膜202を形成する。

【0057】

次に、図3(b)に示すように、酸発生剤であるトリフェニルスルフォニウムノナフラート（オニウム塩）を3wt%含み且つ循環しながら溶液貯留部14（図1を参照）に一時的に貯留されている水203をレジスト膜202の上に供給した状態で、NAが0.65であるArFエキシマレーザよりなる露光光204を図示しないマスクを介してレジスト膜202に照射してパターン露光を行なう。このようにすると、レジスト膜202の露光部202aにおいては酸発生剤から酸が発生するので架橋剤の作用により、アルカリ性現像液に対して難溶性に変化する一方、レジスト膜202の未露光部202bにおいては酸発生剤から酸が発生しないので、アルカリ性現像液に対して可溶性のままである。

【0058】

次に、図3(c)に示すように、パターン露光が行なわれたレジスト膜202に対して、ホットプレートにより120℃の温度下で90秒間加熱した後、2.38wt%のテトラメチルアンモニウムハイドロキサイド現像液（アルカリ性現像液）により現像を行なうと、図3(d)に示すように、レジスト膜202の露光部202aよりなり0.09 μmのライン幅を有し且つ良好な断面形状を持つレジストパターン205が得られる。

【0059】

第2の実施形態によると、レジスト膜202の上に酸発生剤を含む水203を供給した状態でパターン露光を行なうため、レジスト膜202の露光部202aにおいて酸発生剤から発生した酸が水203中に流れ出て減少しても、減少分を水203に含まれる酸発生剤から発生する酸が補う。このため、レジスト膜202の露光部202aにおいて酸の失活が起こらなくなるので、レジストパターン205の断面形状は良好になる。

【0060】

ところで、レジスト膜202の未露光部202bに対しても水203に含まれる酸発生剤から発生する酸が供給されるが、水203に含まれる酸発生剤の量は僅かであるため、レジスト膜202の未露光部202bはアルカリ性現像液に対して難溶性のままである。

【0061】

尚、第2の実施形態においては、水203に酸発生剤を含ませたが、これに代えて、水203に酸としての酢酸を3wt%程度含ませてもよい。この場合、レジスト膜202の未露光部202bに対しても水203に含まれる酢酸が供給されるが、水203に含まれる酢酸の量は僅かであるため、レジスト膜202の未露光部202bはアルカリ性現像液に対して可溶性のままである。

【0062】

また、水203に含まれる酸としては、酢酸に代えて、アクリル酸又はギ酸等を用いることができる。

【0063】

(第3の実施形態)

以下、本発明の第3の実施形態に係るパターン形成方法について、図4(a)～(d)を参照しながら説明する。

【0064】

まず、以下の組成を有するポジ型の化学増幅型レジスト材料を準備する。

【0065】

ポリ((ノルボルネン-5-メチレンターシャルブチルカルボキシレート)-(無水マレイン酸)) (但し、ノルボルネン-5-メチレンターシャルブチルカルボキシレート:無水マレイン酸=50mol%:50mol%) (ベースポリマー) 2 g
 トリフルオロスルフォニウムトリフラー (酸発生剤) 0.06 g
 プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (溶媒) 20 g

【0066】

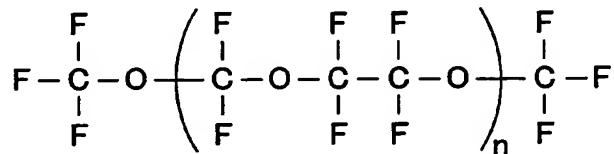
次に、図4(a)に示すように、基板301の上に上記の化学増幅型レジスト材料を塗布して、0.20μmの厚さを持つレジスト膜302を形成する。

【0067】

次に、図4(b)に示すように、酸発生剤であるトリフェニルスルfonyウムノナフラート(オニウム塩)を5wt%含み且つ循環しながら溶液貯留部14(図1を参照)に一時的に貯留されている【化1】に示すパーカルオロポリエーテル(屈折率:1.37)よりなる非水溶液303をレジスト膜302の上に供給した状態で、NAが0.60であるF₂レーザよりなる露光光304を図示しないマスクを介してレジスト膜302に照射してパターン露光を行なう。このようにすると、レジスト膜302の露光部302aにおいては酸発生剤から酸が発生するので、アルカリ性現像液に対して可溶性に変化する一方、レジスト膜302の未露光部302bにおいては酸発生剤から酸が発生しないので、アルカリ性現像液に対して難溶性のままである。

【0068】

【化1】



【0069】

次に、図4(c)に示すように、パターン露光が行なわれたレジスト膜302に対して、ホットプレートにより100℃の温度下で60秒間加熱した後、2.38wt%のテトラメチルアンモニウムハイドロキサイド現像液(アルカリ性現像液)により現像を行なうと、図4(d)に示すように、レジスト膜302の未露光部302bよりなり0.06μmのライン幅を有し且つ良好な断面形状を持つレジストパターン305が得られる。

【0070】

第3の実施形態によると、レジスト膜302の上に酸発生剤を含む非水溶液303を供給した状態でパターン露光を行なうため、レジスト膜302の露光部302aにおいて酸発生剤から発生した酸が非水溶液303中に流れ出て減少しても、減少分を非水溶液303に含まれる酸発生剤から発生する酸が補う。このた

め、レジスト膜302の露光部302aにおいて酸の失活が起こらなくなるので、レジストパターン305の断面形状は良好になる。

【0071】

ところで、レジスト膜302の未露光部302bに対しても非水溶液303に含まれる酸発生剤から発生する酸が供給されるが、非水溶液303に含まれる酸発生剤の量は僅かであるため、レジスト膜302の未露光部302bはアルカリ性現像液に対して難溶性のままである。

【0072】

尚、第3の実施形態においては、非水溶液303に含まれる酸発生剤として、トリフェニルスルfonyウムノナフラートを用いたが、これに代えて、ビス(フェニルスルホニル)メタン等のスルホン化合物、2,6-ジニトロベンジルトシレート若しくはピロガロールトリメシレート等のスルホン酸エステル化合物、又は、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド若しくはN-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイイミド等のスルホンイミド化合物を用いてもよい。

【0073】

また、第3の実施形態においては、非水溶液303に酸発生剤を含ませたが、これに代えて、非水溶液303に酸としての酢酸を8wt%程度含ませてもよい。この場合、レジスト膜302の未露光部302bに対しても非水溶液303に含まれる酢酸が供給されるが、非水溶液303に含まれる酢酸の量は僅かであるため、レジスト膜302の未露光部302bはアルカリ性現像液に対して難溶性のままである。

【0074】

また、非水溶液303に含まれる酸としては、酢酸に代えて、アクリル酸又はギ酸等を用いることができる。

【0075】

(第4の実施形態)

以下、本発明の第4の実施形態に係るパターン形成方法について、図5(a)～(d)を参照しながら説明する。

【0076】

まず、以下の組成を有するポジ型の化学增幅型レジスト材料を準備する。

【0077】

ポリ((ノルボルネン-5-メチレンターシャルブチルカルボキシレート)-(無水マレイン酸)) (但し、ノルボルネン-5-メチレンターシャルブチルカルボキシレート:無水マレイン酸=50mol%:50mol%) (ベースポリマー) 2 g
 トリフルオロスルフォニウムトリフラート (酸発生剤) 0.06 g
 プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (溶媒) 20 g

【0078】

次に、図5(a)に示すように、基板401の上に上記の化学增幅型レジスト材料を塗布して、0.20 μ mの厚さを持つレジスト膜402を形成した後、該レジスト膜402の上に、酸発生剤であるトリフェニルスルフォニウムトリフラートを5wt%含むポリビニールアルコール膜よりなる水溶性膜403を形成する。

【0079】

次に、図5(b)に示すように、循環しながら溶液貯留部14(図1を参照)に一時的に貯留されているパーフルオロポリエーテルよりなる非水溶液404を水溶性膜403の上に供給した状態で、NAが0.60であるF₂レーザよりなる露光光405を図示しないマスクを介して水溶性膜403及びレジスト膜402に照射してパターン露光を行なう。このようにすると、レジスト膜402の露光部402aにおいては酸発生剤から酸が発生するので、アルカリ性現像液に対して可溶性に変化する一方、レジスト膜402の未露光部402bにおいては酸発生剤から酸が発生しないので、アルカリ性現像液に対して難溶性のままである。

【0080】

次に、図5(c)に示すように、パターン露光が行なわれたレジスト膜402に対して、ホットプレートにより100°Cの温度下で60秒間加熱した後、2.38wt%のテトラメチルアンモニウムハイドロキサイド現像液(アルカリ性現像液)により現像を行なうと、図5(d)に示すように、水溶性膜403及びレジスト膜402の露光部402aがアルカリ性現像液に溶解するため、レジスト膜4

02の未露光部402bよりなり0.09μmのライン幅を有し且つ良好な断面形状を持つレジストパターン405が得られる。

【0081】

第4の実施形態によると、レジスト膜402の上に酸発生剤を含む水溶性膜403を形成した状態でパターン露光を行なうため、レジスト膜402の露光部402aにおいて酸発生剤から発生した酸が非水溶液404中に流れ出て減少しても、減少分を水溶性膜403に含まれる酸発生剤から発生する酸が補う。このため、レジスト膜402の露光部402aにおいて酸の失活が起こらなくなるので、レジストパターン406の断面形状は良好になる。この場合、実質的にレジスト膜402の露光部402aに対してのみ水溶性膜403中の酸発生剤から発生する酸が供給されるため、レジスト膜402の未露光部402bに余分な酸が供給される問題は殆ど起こらない。

【0082】

また、第4の実施形態においては、レジスト膜402の上に水溶性膜403が形成されているが、浸漬リソグラフィを非水溶液404を用いて行なうため、水溶性膜403が溶解することはない。

【0083】

尚、第4の実施形態においては、非水溶液303に含まれる酸発生剤として、トリフェニルスルフォニウムノナフラートを用いたが、これに代えて、ビス(フェニルスルホニル)メタン等のスルホン化合物、2,6-ジニトロベンジルトシレート若しくはピロガロールトリメシレート等のスルホン酸エステル化合物、又は、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド若しくはN-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイイミド等のスルホンイミド化合物を用いてもよい。

【0084】

また、第4の実施形態においては、水溶性膜403をアルカリ性現像液により除去したが、これに代えて、水溶性膜403をレジスト膜402に対する加熱工程の前又は後に水により除去してもよい。

【0085】

また、第4の実施形態においては、水溶性膜503として、ポリビニールアルコール膜を用いたが、これに代えて、ポリビニールピロリドン膜を用いてもよい。

【0086】

また、第4の実施形態においては、水溶性膜503に酸発生剤を含ませたが、これに代えて、酢酸を含ませてもよいし、酢酸に代えて、アクリル酸又はギ酸等を含ませてもよい。これらの場合、酸の含有量は数wt%程度でよい。

【0087】

(第5の実施形態)

以下、本発明の第5の実施形態に係るパターン形成方法について、図6(a)～(d)を参照しながら説明する。

【0088】

まず、以下の組成を有するネガ型の化学増幅型レジスト材料を準備する。

【0089】

ポリ((ノルボルネン-5-メチレンカルボン酸)-(無水マレイン酸)) (但し、ノルボルネン-5-メチレンカルボン酸:無水マレイン酸=50mol%:50mol%) (ベースポリマー) 2 g
 1,3,5-N-(トリヒドロキシメチル)メラミン (架橋剤) 0.7 g
 トリフルオロスルフォニウムトリフラー (酸発生剤) 0.06 g
 プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (溶媒) 20 g

【0090】

次に、図6(a)に示すように、基板501の上に上記の化学増幅型レジスト材料を塗布して、0.20μmの厚さを持つレジスト膜502を形成した後、該レジスト膜502の上に、酸発生剤であるトリフェニルスルフォニウムトリフラーを5wt%含むポリビニールアルコール膜よりなる水溶性膜503を形成する。

【0091】

次に、図6(b)に示すように、循環しながら溶液貯留部14(図1を参照)に一時的に貯留されているパーカルオロポリエーテルよりなる非水溶液504を水

溶性膜503の上に供給した状態で、NAが0.60であるF₂レーザよりなる露光光505を図示しないマスクを介して水溶性膜503及びレジスト膜502に照射してパターン露光を行なう。このようにすると、レジスト膜502の露光部502aにおいては酸発生剤から酸が発生するので、架橋剤の作用によりアルカリ性現像液に対して難溶性に変化する一方、レジスト膜502の未露光部502bにおいては酸発生剤から酸が発生しないので、アルカリ性現像液に対して可溶性のままである。

【0092】

次に、図6(c)に示すように、パターン露光が行なわれたレジスト膜502に対して、ホットプレートにより120℃の温度下で60秒間加熱した後、2.38wt%のテトラメチルアンモニウムハイドロキサイド現像液(アルカリ性現像液)により現像を行なうと、図6(d)に示すように、水溶性膜503及びレジスト膜502の未露光部502bがアルカリ性現像液に溶解するため、レジスト膜502の露光部402aよりなり0.09μmのライン幅を有し且つ良好な断面形状を持つレジストパターン506が得られる。

【0093】

第5の実施形態によると、レジスト膜502の上に酸発生剤を含む水溶性膜503を形成した状態でパターン露光を行なうため、レジスト膜502の露光部502aにおいて酸発生剤から発生した酸が非水溶液504中に流れ出て減少しても、減少分を水溶性膜503に含まれる酸発生剤から発生する酸が補う。このため、レジスト膜502の露光部502aにおいて酸の失活が起こらなくなるので、レジストパターン506の断面形状は良好になる。この場合、実質的にレジスト膜502の露光部502aに対してのみ水溶性膜503中の酸発生剤から発生する酸が供給されるため、レジスト膜502の未露光部502bに余分な酸が供給される問題は殆ど起こらない。

【0094】

また、第5の実施形態においては、レジスト膜502の上に水溶性膜503が形成されているが、浸漬リソグラフィを非水溶液504を用いて行なうため、水溶性膜503が溶解することはない。

【0095】

尚、第5の実施形態においては、水溶性膜503をアルカリ性現像液により除去したが、これに代えて、水溶性膜503をレジスト膜502に対する加熱工程の前又は後に水により除去してもよい。

【0096】

また、第5の実施形態においては、水溶性膜503として、ポリビニールアルコール膜を用いたが、これに代えて、ポリビニールピロリドン膜を用いてもよい。

【0097】

また、第5の実施形態においては、水溶性膜503に酸発生剤を含ませたが、これに代えて、酢酸を含ませてもよいし、酢酸に代えて、アクリル酸又はギ酸等を含ませてもよい。これらの場合、酸の含有量は数wt%程度でよい。

【0098】

(第6の実施形態)

以下、本発明の第6の実施形態に係るパターン形成方法について、図7(a)～(d)を参照しながら説明する。

【0099】

まず、以下の組成を有するポジ型の化学增幅型レジスト材料を準備する。

【0100】

ポリ((ノルボルネン-5-メチレンターシャルブチルカルボキシレート)-(無水マレイン酸)) (但し、ノルボルネン-5-メチレンターシャルブチルカルボキシレート:無水マレイン酸=50mol%:50mol%) (ベースポリマー) 2 g
 トリフルオロスルフォニウムトリフラート (酸発生剤) 0.06 g
 プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (溶媒) 20 g

【0101】

次に、図7(a)に示すように、基板601の上に上記の化学增幅型レジスト材料を塗布して、0.20μmの厚さを持つレジスト膜602を形成した後、該レジスト膜602の上に、ポリアクリル酸よりなる酸性ポリマーを含む水溶性膜603を形成する。

【0102】

次に、図7(b)に示すように、循環しながら溶液貯留部14(図1を参照)に一時的に貯留されているパーフルオロポリエーテルよりなる非水溶液604を水溶性膜603の上に供給した状態で、NAが0.60であるF₂レーザよりなる露光光605を図示しないマスクを介して水溶性膜603及びレジスト膜602に照射してパターン露光を行なう。このようにすると、レジスト膜602の露光部602aにおいては酸発生剤から酸が発生するので、アルカリ性現像液に対して可溶性に変化する一方、レジスト膜602の未露光部602bにおいては酸発生剤から酸が発生しないので、アルカリ性現像液に対して難溶性のままである。

【0103】

次に、図7(c)に示すように、パターン露光が行なわれたレジスト膜602に対して、ホットプレートにより100℃の温度下で60秒間加熱した後、2.38wt%のテトラメチルアンモニウムハイドロキサイド現像液(アルカリ性現像液)により現像を行なうと、図7(d)に示すように、水溶性膜603及びレジスト膜602の露光部602aがアルカリ性現像液に溶解するため、レジスト膜602の未露光部602bよりなり0.09μmのライン幅を有し且つ良好な断面形状を持つレジストパターン605が得られる。

【0104】

第6の実施形態によると、レジスト膜602の上に酸性ポリマーを含む水溶性膜603を形成した状態でパターン露光を行なうため、レジスト膜602の露光部602aにおいて酸発生剤から発生した酸が非水溶液604中に流れ出て減少しても、減少分を水溶性膜603に含まれる酸性ポリマーから発生する酸が補う。このため、レジスト膜602の露光部602aにおいて酸の失活が起こらなくなるので、レジストパターン606の断面形状は良好になる。

【0105】

ところで、レジスト膜602の未露光部602bに対しても水溶性膜603に含まれる酸性ポリマーから発生する酸が供給されるが、水溶性膜603に含まれる酸の量は僅かであるため、レジスト膜602の未露光部602bはアルカリ性現像液に対して難溶性のままである。

【0106】

また、第6の実施形態においては、レジスト膜602の上に水溶性膜603が形成されているが、浸漬リソグラフィを非水溶液604を用いて行なうため、水溶性膜603が溶解することはない。

【0107】

尚、第6の実施形態においては、水溶性膜603をアルカリ性現像液により除去したが、これに代えて、水溶性膜603をレジスト膜602に対する加熱工程の前又は後に水により除去してもよい。

【0108】

また、第6の実施形態においては、水溶性膜403は、ポリアクリル酸よりも酸性ポリマーを含んでいたが、これに代えて、ポリスチレンスルфон酸よりも酸性ポリマーを含んでいてもよい。

【0109】

【発明の効果】

本発明に係る第1～第6のパターン形成方法によると、レジスト膜の露光部において酸発生剤から発生した酸が溶液中に流れ出たり溶液の影響で失活したりして減少しても、減少分は溶液又は水溶性膜から供給される酸が補うため、レジスト膜の露光部において酸の失活が起こらなくなるので、レジストパターンの断面形状は良好になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の各実施形態に共通に用いられる露光装置の部分断面図である。

【図2】

(a)～(d) は第1の実施形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【図3】

(a)～(d) は第2の実施形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【図4】

(a) ~ (d) は第3の実施形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【図5】

(a) ~ (d) は第4の実施形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【図6】

(a) ~ (d) は第5の実施形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【図7】

(a) ~ (d) は第6の実施形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【図8】

(a) ~ (d) は第1の従来例に係るパターン方法の各工程を示す断面図である。

【図9】

(a) ~ (d) は第2の従来例に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【符号の説明】

101 基板

102 レジスト膜

102a 露光部

102b 未露光部

103 水

104 露光光

105 レジストパターン

201 基板

202 レジスト膜

202a 露光部

202b 未露光部

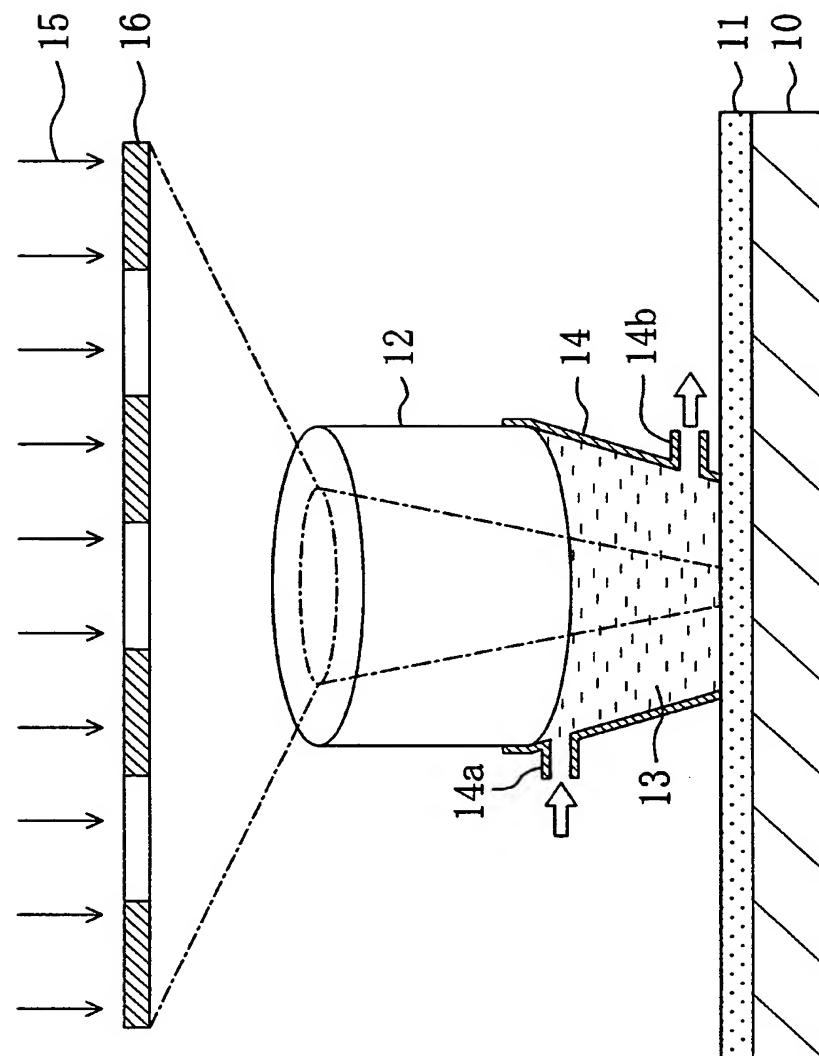
203 水

- 204 露光光
- 205 レジストパターン
- 301 基板
- 302 レジスト膜
- 302a 露光部
- 302b 未露光部
- 303 非水溶液
- 304 露光光
- 305 レジストパターン
- 401 基板
- 402 レジスト膜
- 402a 露光部
- 402b 未露光部
- 403 水溶性膜
- 404 非水溶液
- 405 露光光
- 406 レジストパターン
- 501 基板
- 502 レジスト膜
- 502a 露光部
- 502b 未露光部
- 503 水溶性膜
- 504 非水溶液
- 505 露光光
- 506 レジストパターン
- 601 基板
- 602 レジスト膜
- 602a 露光部
- 602b 未露光部

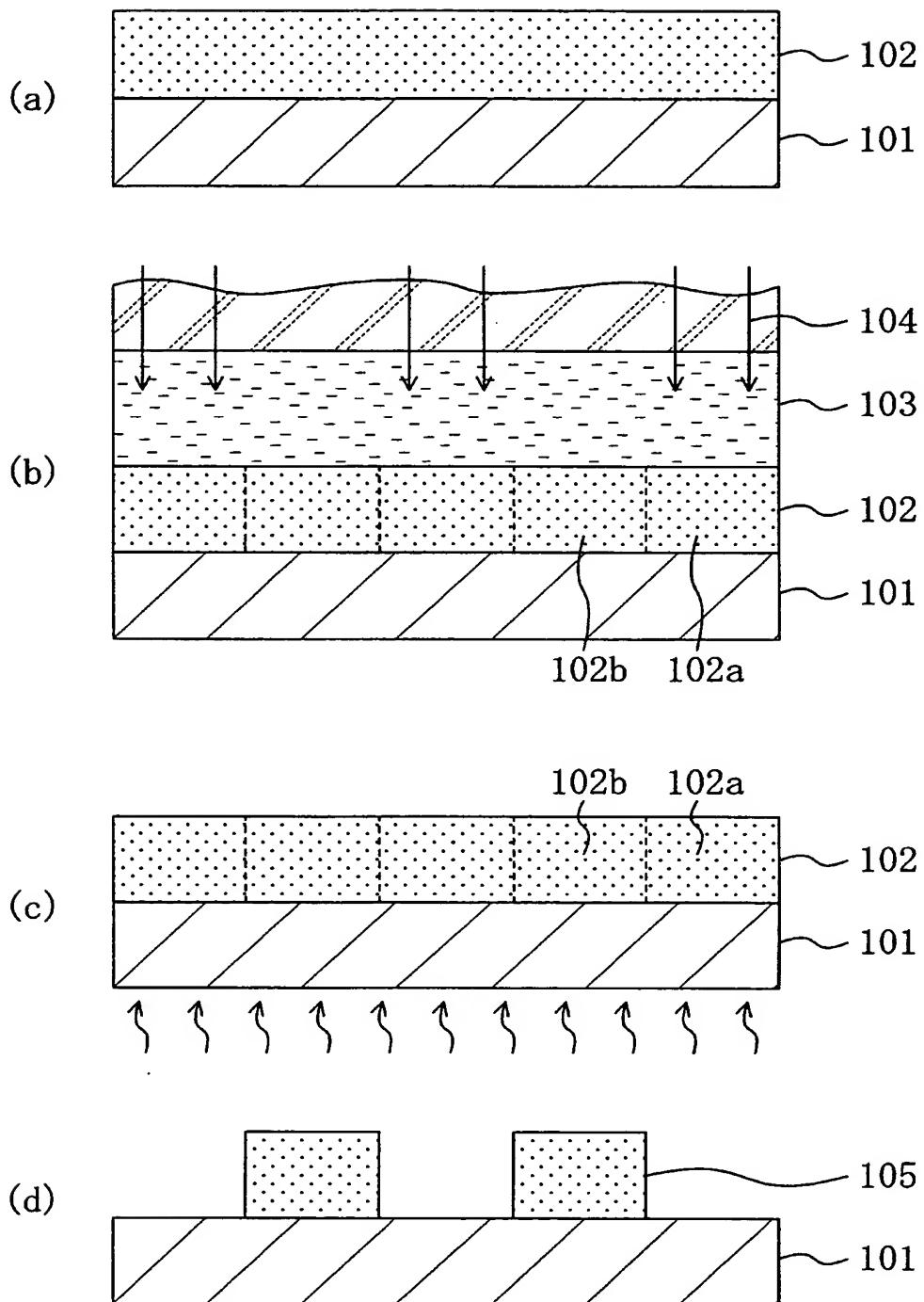
- 603 水溶性膜
- 604 非水溶液
- 605 露光光
- 606 レジストパターン

【書類名】 図面

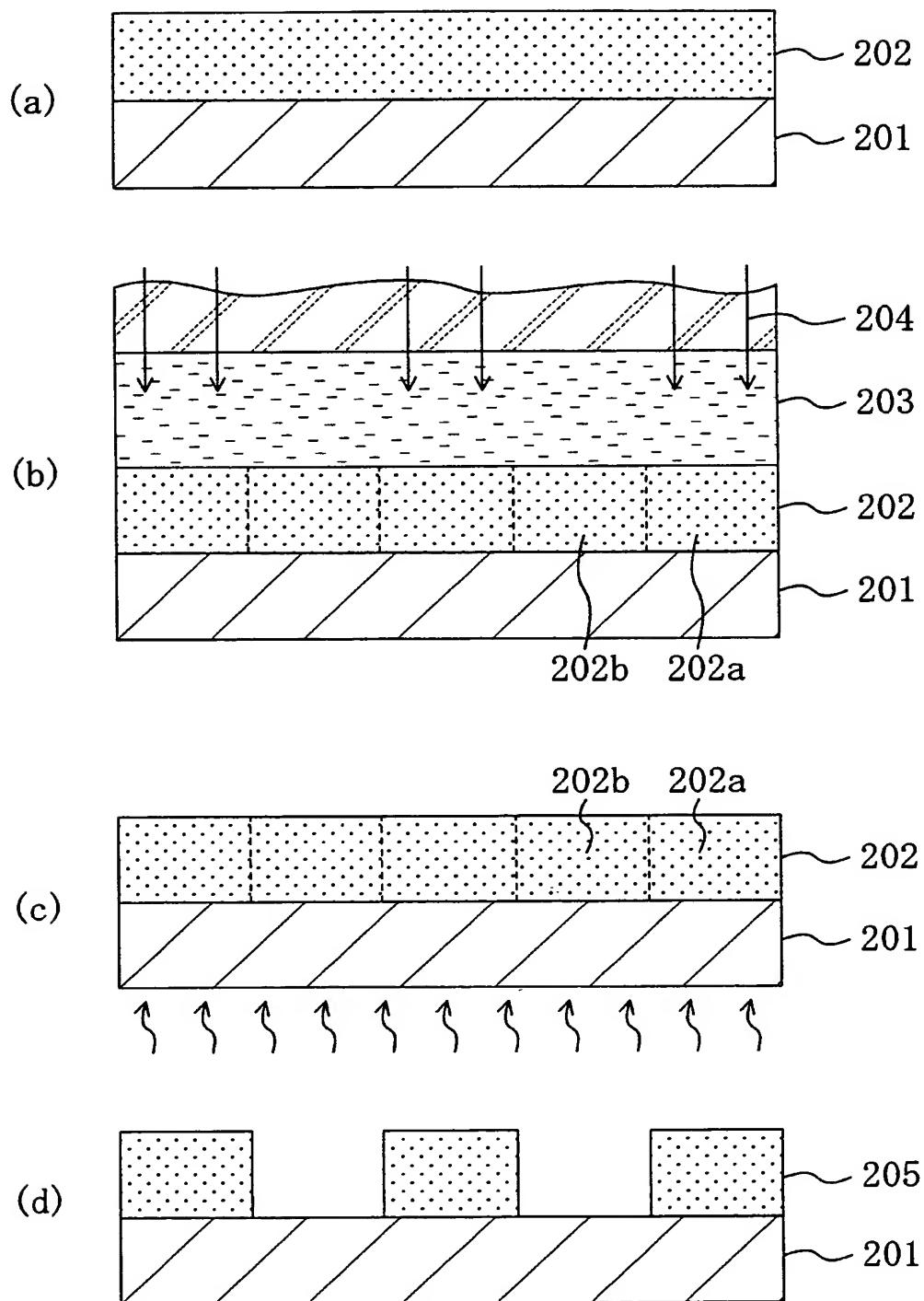
【図1】



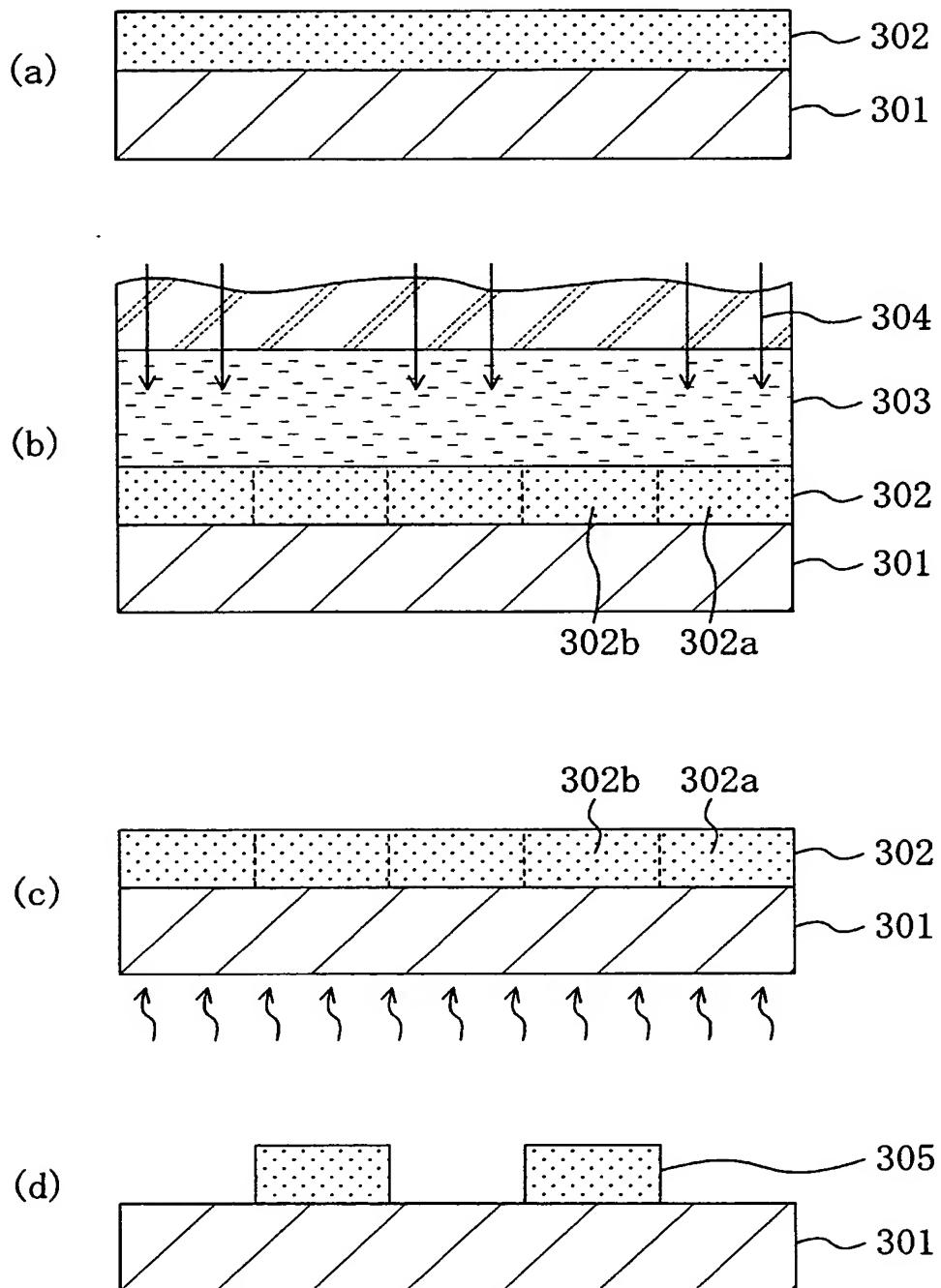
【図2】



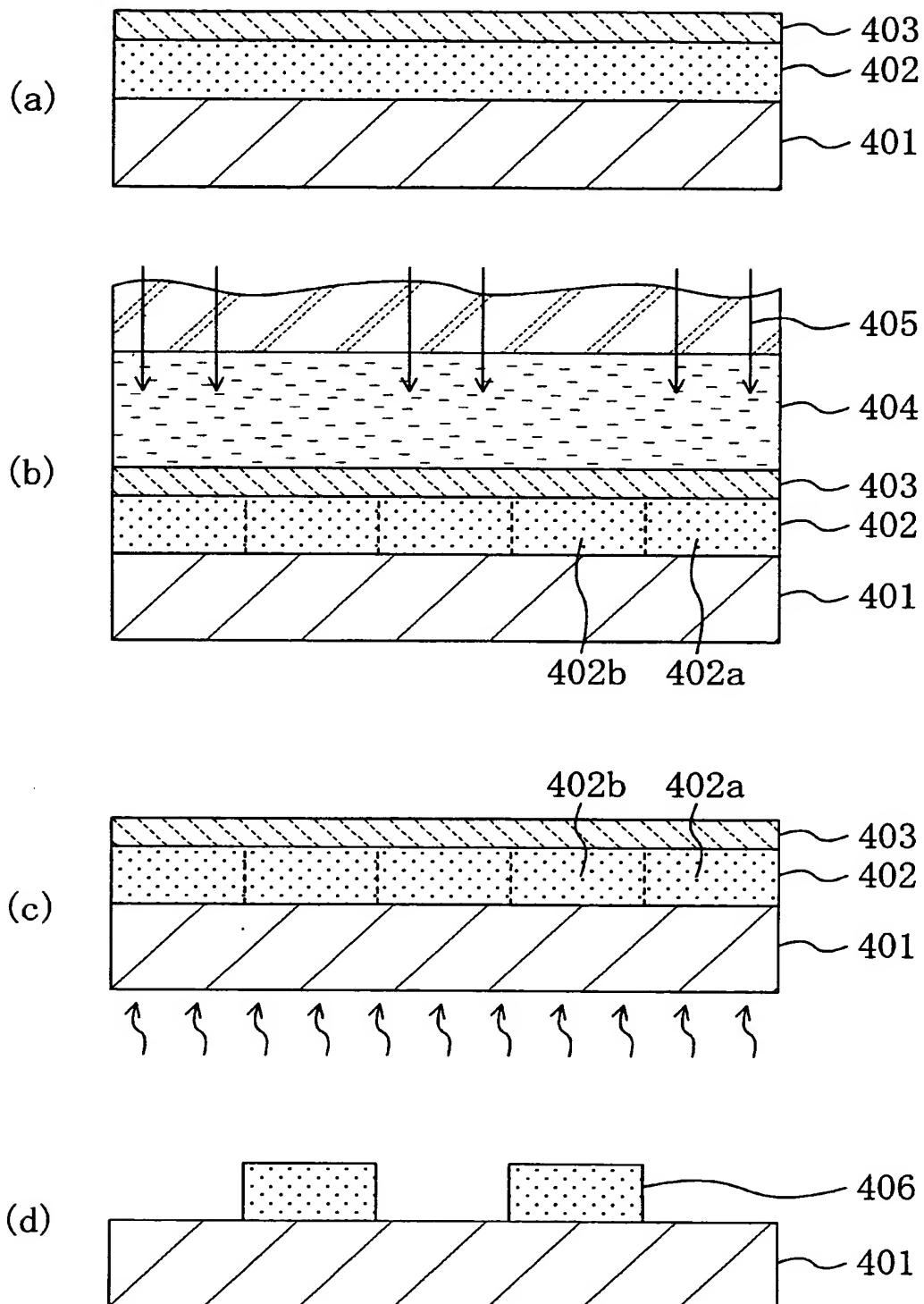
【図3】



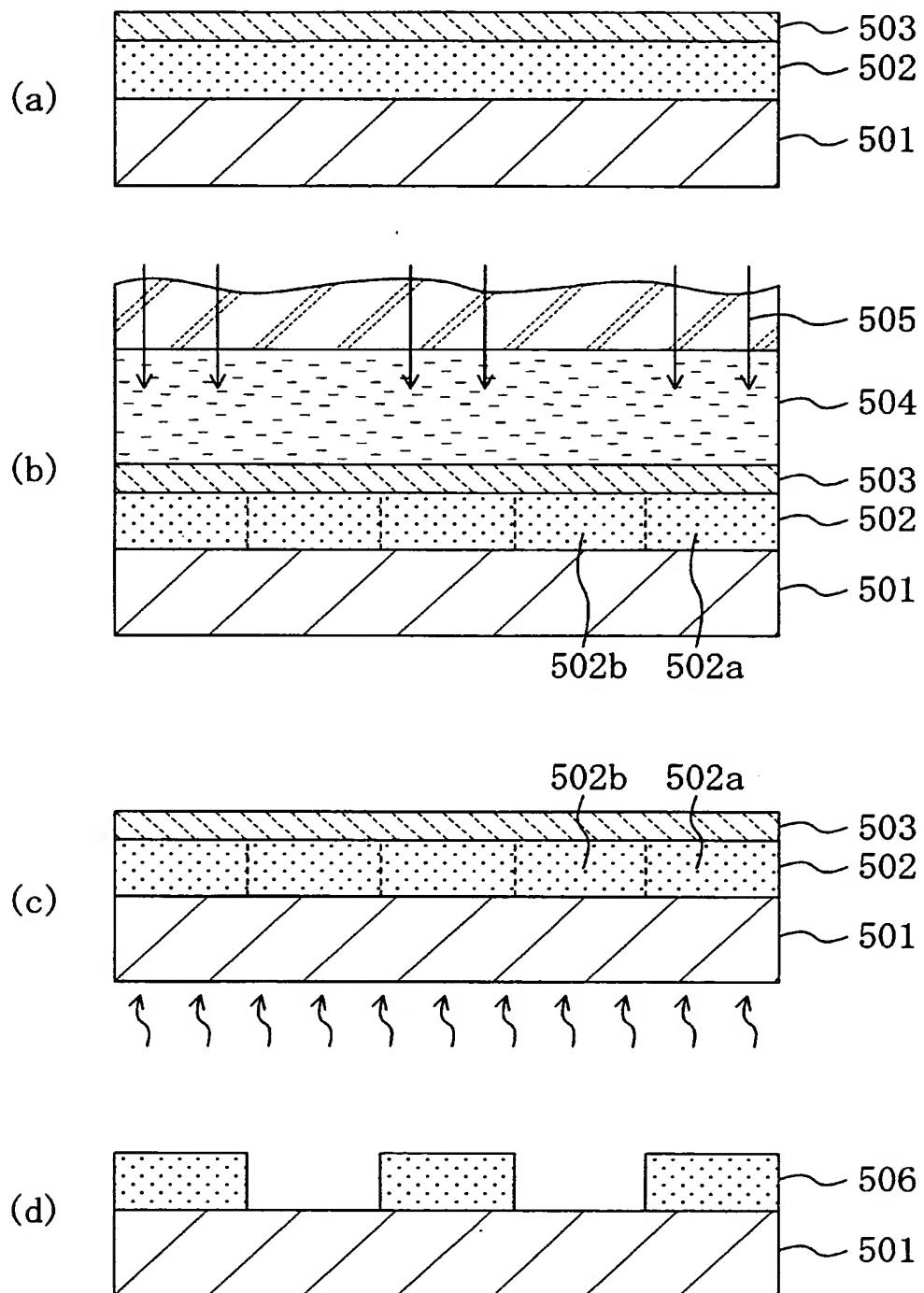
【図4】



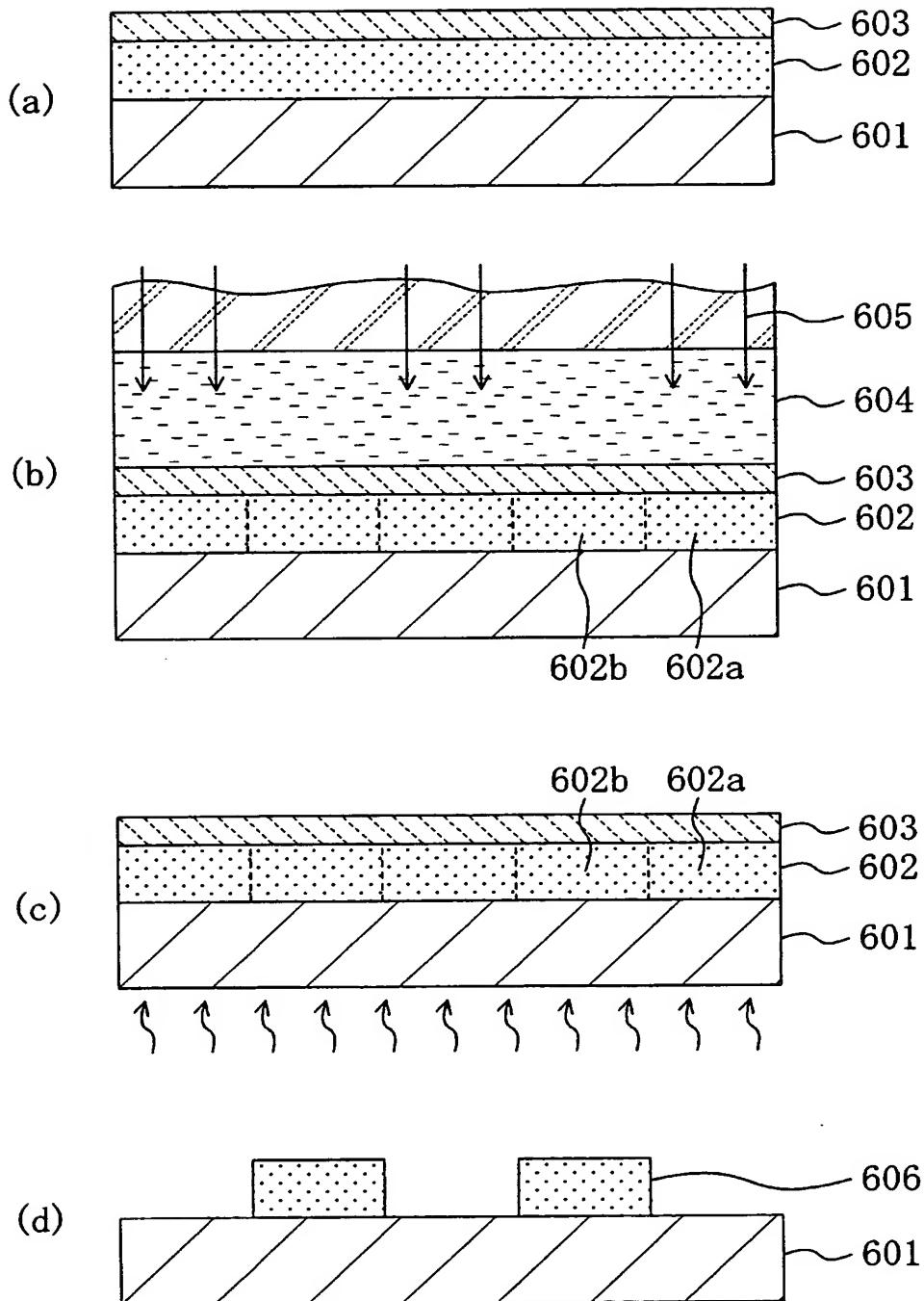
【図5】



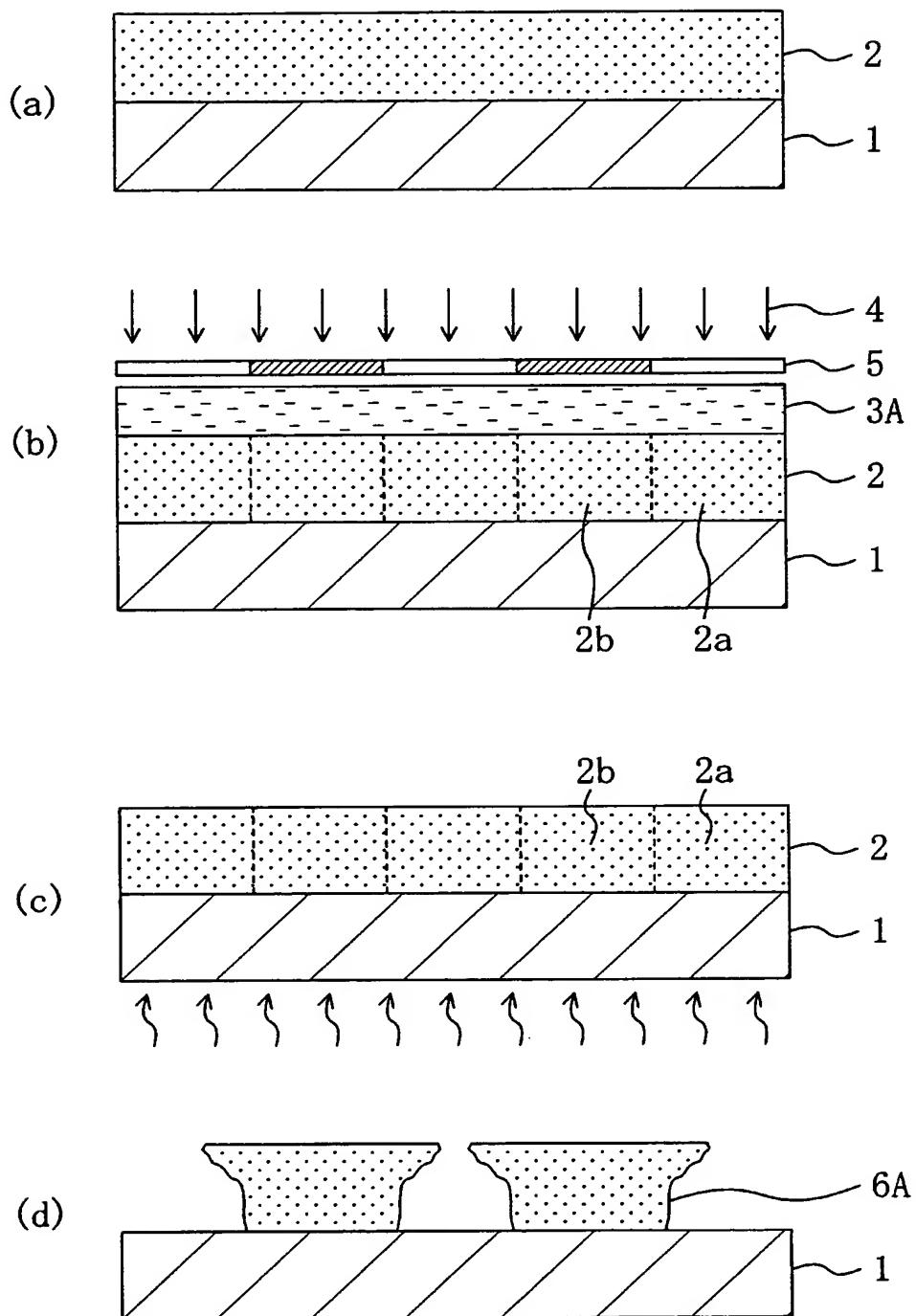
【図6】



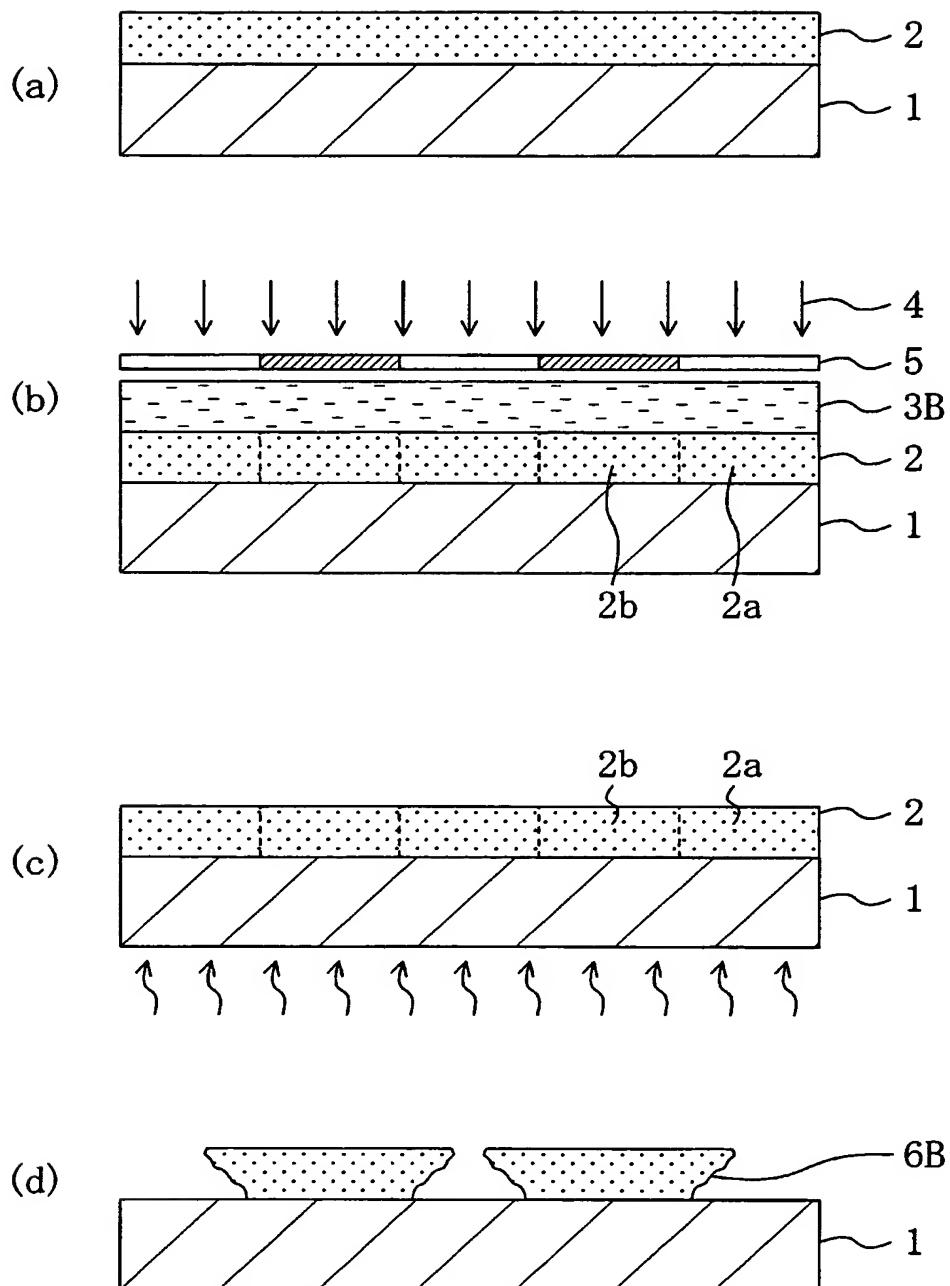
【図7】



【図8】



【図9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 浸漬リソグラフィにより得られるレジストパターンの断面形状を良好にする。

【解決手段】 化学增幅型レジスト材料よりなるレジスト膜101を形成した後、酸発生剤であるトリフェニルスルフォニウムノナフラートを含み且つ循環しながら溶液貯留部に一時的に貯留されている水103をレジスト膜102の上に供給した状態で、露光光104をレジスト膜102に選択的に照射してパターン露光を行なう。パターン露光が行なわれたレジスト膜102に対して、ポストベークを行なった後、アルカリ性現像液により現像を行なうと、レジスト膜102の未露光部102bよりなり良好な断面形状を持つレジストパターン105が得られる。

【選択図】 図2

出願人履歴情報

識別番号 [000005821]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地
氏 名 松下電器産業株式会社